

УДК 539.193

ХИМИЯ

Л. С. ХАЙКИН, Л. В. ВИЛКОВ, А. Ф. ВАСИЛЬЕВ,
Н. Н. МЕЛЬНИКОВ, Т. Ф. ТУЛЯКОВА, М. Г. АНАШКИН

ПОВОРОТНАЯ ИЗОМЕРИЯ ВОКРУГ СВЯЗИ РС В $\text{CH}_2\text{CIP}(=\text{S})\text{Cl}_2$

(Представлено академиком М. И. Кабачником 29 IX 1971)

В настоящее время данные о поворотной изомерии около связи $\begin{array}{c} | \\ \text{R}-\text{C}- \\ | \end{array}$ ограничены. По результатам колебательной спектроскопии (^{1,2}) в соединениях типа $\text{CH}_2\text{XP}(=\text{Y})\text{Z}_2$ (где $\text{X}=\text{Cl}, \text{CH}_3-, \text{CH}_2\text{Cl}-$; $\text{Y}=\text{O}, \text{S}$; $\text{Z}=\text{F}, \text{Cl}$) предполагается существование смесей двух изомеров в жидкой фазе и лишь одного из изомеров в твердой фазе.

Для $\text{CH}_2\text{CIP}(=\text{S})\text{Cl}_2$ были получены (¹) и.к. спектры жидкого и твердого образцов и раствора в CCl_4 в области $3000-400\text{ см}^{-1}$, а также спектры к.р. жидкого вещества, и сделано отнесение частот основных нормальных колебаний. В низкочастотной области спектров жидкой фазы и растворов обнаружено расщепление полосы ν, PCl_2 на две: 464 и 456 см^{-1} . В твердой

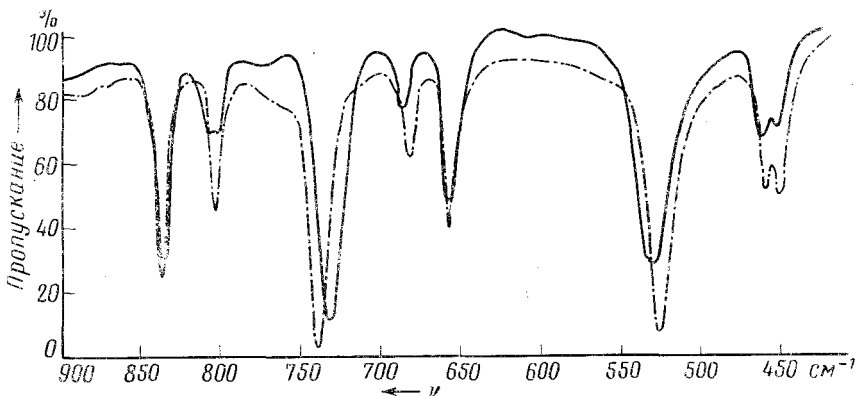


Рис. 1. И.к. спектры растворов $\text{CH}_2\text{CIP}(=\text{S})\text{Cl}_2$ (получены в кювете КВр, $d = 0,125\text{ мм}$). Штрих-пунктиром обозначены спектры в неполярных растворителях: в CCl_4 , $C = 0,2431\%$ (область $900-850\text{ см}^{-1}$, $700-400\text{ см}^{-1}$), и в циклооктане, $C = 0,5253\%$ (область $850-700\text{ см}^{-1}$); сплошной линией — в полярных растворителях: в нитрометане, $C = 0,3107\%$ (область $900-730\text{ см}^{-1}$), и в ацетонитриле, $C = 0,4087\%$ (область $730-400\text{ см}^{-1}$)

фазе полоса 464 см^{-1} исчезает. Это и послужило основанием для предположения об изменении изомерного состава при переходе к твердой фазе.

В настоящей работе проведено электронографическое исследование паров $\text{CH}_2\text{CIP}(=\text{S})\text{Cl}_2$. Кроме того, получены и.к. спектры этого вещества в газовой фазе в области $900-400\text{ см}^{-1}$ при различных температурах. Были также дополнительно исследованы и.к. спектры растворов $\text{CH}_2\text{CIP}(=\text{S})\text{Cl}_2$ в растворителях с различной полярностью, что, в частности, подтвердило выводы, сделанные в работе (¹).

В и.к. спектрах растворов (рис. 1) полоса ν, PCl_2 раздваивается (461 и 452 см^{-1}), причем в случае раствора в CCl_4 интенсивность полосы 452 см^{-1} выше, а в случае раствора в ацетонитриле происходит перераспределение интенсивностей полос. Низкочастотная полоса 452 см^{-1} , следовательно,

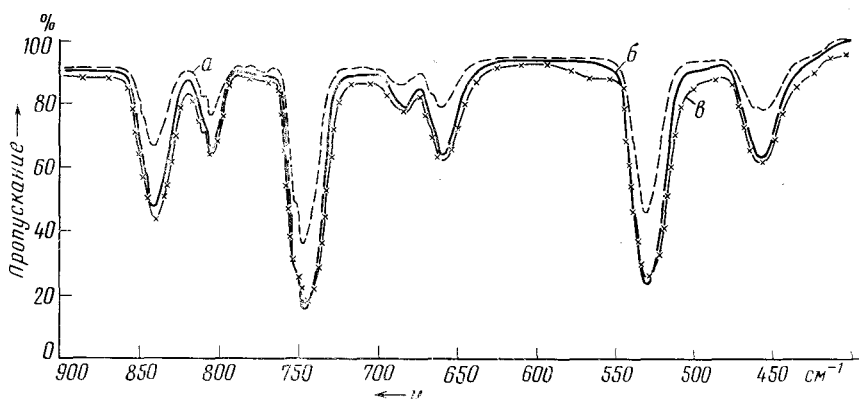


Рис. 2. И.-к. спектры $\text{CH}_2\text{ClP}(=\text{S})\text{Cl}_2$ в газовой фазе при температурах 55° (а), 85° (б) и 125° С (в) (получены в кювете KBr, $d = 50$ мм)

принадлежит колебанию менее полярного поворотного изомера. В то же время аномальное расщепление полосы $\nu_{\text{P}} \text{CH}_2$ 803 см^{-1} на две полосы (801 и 808 см^{-1}) при переходе от раствора в изооктане к раствору в нитрометане нельзя объяснить поворотной изомерией.

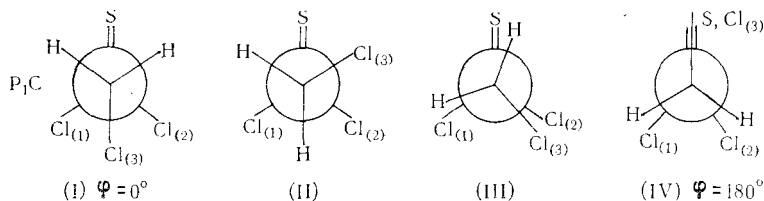
В и.-к. спектрах газовой фазы (рис. 2) полоса $\nu_{\text{P}} \text{PCl}_2$ имеет широкий, размытый, несимметричный контур, практически не меняющийся с изменением температуры, что, как и в случае растворов, может быть объяснено наличием поворотных изомеров с небольшой разностью энергий ($\Delta E/RT \approx 0$).

Решающим доказательством существования смеси двух поворотных изомеров $\text{CH}_2\text{ClP}(=\text{S})\text{Cl}_2$ в газовой фазе являются результаты электронографического исследования. Электронограммы паров получены при $t \sim 100^\circ \text{C}$. Расшифровка производилась на основе кривой $sM_{\text{экс}}(s)$ (рис. 3). При этом осуществлялась минимизация функционала

$$Q_{\text{норм}} = \left\{ \sum_{n=1}^N |sM(s_n)_{\text{экс}} - K sM(s_n)_{\text{теор}}|^2 / \sum_{n=1}^N |sM(s_n)_{\text{экс}}|^2 \right\}^{1/2},$$

где K — нормирующий множитель, с применением методики поочередного уточнения структурных параметров по программе, написанной в системе АЛГОЛ для БЭСМ-6. Функционал $Q_{\text{норм}}$ вычислялся по всему интервалу кривой $sM_{\text{экс}}(s)$ с единичной весовой функцией. Результаты минимизаций представлены в табл. 1.

В ходе расшифровки первоначально испытывались модели четырех возможных поворотных изомеров молекулы $\text{CH}_2\text{ClP}(=\text{S})\text{Cl}_2$:



Согласование с экспериментом оказалось наилучшим в случае модели I. Однако обращало на себя внимание, что разностные кривые $\Delta f(r)$, соответствующие моделям I и II (рис. 4), в области $3,80-4,00 \text{ \AA}$ отражают противоположные тенденции. В случае модели III минимизация при варьировании φ — угла вращения группы CH_2Cl вокруг связи PC , по-видимому, должна привести к модели I: указанная в табл. 1 величина $\varphi = 20^\circ$ есть минимальное значение в интервале варьирования φ в одном из циклов

Таблица 1

Результаты определения геометрических параметров для
различных моделей $\text{CH}_2\text{ClP}(=\text{S})\text{Cl}_2$ *

Параметры	Модели			
	смесь I и II в соотношении 1 : 1	I	II	III
Межъядерные расстояния r_{ij} , Å				
$\text{PCl}_{(1,2)}$	2,028 (0,005)	2,026	2,028	2,036
$\text{P}=\text{S}$	1,888 (0,010)	1,894	1,894	1,908
PC	1,760 (0,025)	1,765	1,765	1,790
$\text{CCl}_{(3)}$	1,735 (0,025)	1,745	1,730	1,735
Валентные углы, град.				
$\text{Cl}_{(1)}\text{PCl}_{(2)}$	101,0 (1,0)	100,5	101,5	101,5
$\text{Cl}_{(1,2)}\text{P}=\text{S}$	114,5 (1,5)	114,0	114,5	114,5
$\text{CP}=\text{S}$	113,5 (2,5)	114,5	112,0	117,5
$\text{PCCl}_{(3)}$	113,5 (3,0)	114,0	113,0	115,0
φ	I 0 (фиксирован) II 132 (5)	6	132	20 (гранич- ное значе- ние)
Среднеквадратичные амплитуды колебаний пар ядер l_{ij} , Å				
$\text{PCl}_{(1,2)}$	0,060 (0,006)	0,055	0,060	0,060
$\text{P}=\text{S}$	0,060 (0,012)	0,050	0,060	0,055
PC	0,07 (0,03)	0,045	0,05	0,04
$\text{CCl}_{(3)}$	0,05 (0,03)	0,05	0,065	0,045
$\text{Cl}_{(1)} \dots \text{Cl}_{(2)}$	0,08 (0,015)	0,07	0,08	0,09
$\text{Cl}_{(1,2)} \dots \text{S}$	0,10 (0,015)	0,100	0,100	0,100
$\text{C} \dots \text{S}$	0,09 (0,02)	0,12	0,10	0,14
$\text{P} \dots \text{Cl}_{(3)}$	0,09 (0,015)	0,07	0,08	0,08
$\text{Cl}_{(1,2)} \dots \text{C}$	0,07 (0,02)	0,09	0,07	0,10
$\text{Cl}_{(1)} \dots \text{Cl}_{(3)}$	I 0,15 (0,04) II 0,10 (0,07)	0,18	0,13	0,18
$\text{Cl}_{(2)} \dots \text{Cl}_{(3)}$	I 0,15 (0,04) II 0,11 (0,09)	0,13	0,19	0,19
$\text{Cl}_{(3)} \dots \text{S}$	I 0,15 (0,08) II 0,11 (0,08)	0,12	0,11	0,12
$Q_{\text{норм}}$	0,1334	0,1371	0,1500	0,1668

* В скобках приведены ошибки определения параметров. Ошибки для r_{ij} и l_{ij} рассчитаны по формулам Бонема-Бартелла; в случае валентных углов ошибки соответствуют стандартным отклонениям в r_{ij} , определяющим эти углы.

Таблица 2

Сопоставление основных геометрических параметров тио- и оксипроизводных фосфора
(r_{ij} в Å, валентные углы — в град.)

Соединение	$r(\text{PCl})$	$r(\text{P}=\text{S})$	$r(\text{P}=\text{O})$	$\angle \text{ClPCl}$	$\angle \text{ClP}=\text{S}$	$\angle \text{ClP}=\text{O}$	Источник
$\text{CH}_2\text{ClP}(=\text{S})\text{Cl}_2$	$2,028 \pm 0,005$	$1,888 \pm 0,010$	—	$101,0 \pm 1,0$	$114,5 \pm 1,5$	—	Настоящее исследование
PSCl_3	$2,011 \pm 0,003$	$1,885 \pm 0,005$	—	$101,8 \pm 0,2$	$116,6 \pm 0,2$	—	(3)
$\text{CH}_3\text{P}(=\text{O})\text{Cl}_2$	$2,032 \pm 0,009$	—	$1,418 \pm 0,005$	$101,8 \pm 0,5$	—	$114,5 \pm 0,5$	(1)
POCl_3	$1,993 \pm 0,003$	—	$1,449 \pm 0,005$	$103,3 \pm 0,2$	—	$114,7 \pm 0,2$	(2)

минимизации. Модель IV была отвергнута без минимизации: анализ показал, что наличие двух одинаковых расстояний $Cl_{(1,2)} \dots Cl_{(3)}$ исключает в этом случае возможность хорошего согласования с экспериментом, поскольку пик кривой $f_{\text{эксп}}(r)$ в области $\sim 4,50 \text{ \AA}$ соответствует вкладу лишь одного расстояния типа $Cl \dots Cl$ или $S \dots Cl$.

Учитывая сказанное, была предпринята минимизация для смеси конформеров I и II в соотношении 1:1. В результате согласование с $f_{\text{эксп}}(r)$ в области 3,80—4,00 $\text{\AA}$ существенно улучшилось. Правда, это мало отразилось на величине функционала $Q_{\text{норм}}$ (табл. 1), так как он рассчитывался, как уже отмечалось, по всему интервалу кривой $SM_{\text{эксп}}(s)$. Поэтому не рассматривались другие соотношения между изомерами.

Таким образом, $CH_2ClP(=S)Cl_2$ существует в газовой фазе в виде смеси конформеров I и II в соотношении 1:1 или близком к этому. По-видимому, те же изомеры присутствуют в жидкой фазе и в растворах. Учитывая характер изменения соотношения интенсивностей полос дублета, соответствующего $\nu_s PCl_2$, в случае различных растворителей и то, что в твердой фазе ⁽¹⁾ остается низкочастотная полоса этого дублета, можно предположить, что «вымораживается» более полярный изомер. Поскольку разность энергий поворотных изомеров, присутствующих в газовой и жидкой фазах, должна быть невелика, можно сделать вывод, что решающим фактором при «вымораживании» одного из поворотных изомеров является разность энергий кристаллизации этих изомеров.

Сопоставление найденных нами геометрических параметров молекулы $CH_2ClP(=S)Cl_2$, а также $PSCl_3$ ⁽³⁾, с геометрическими параметрами аналогов, содержащих фосфорильную связь $P=O$ ^(2, 4), показывает, что закономерности изменения сходственных параметров в каждом случае совпадают (табл. 2).

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
17 IX 1971

Всесоюзный научно-исследовательский институт
химических средств защиты растений

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ E. Steger, J. Rehak, H. Faltus, Zs. Phys. Chem., **229**, 110 (1965).
² E. Steger, M. Kuntze, Spectrochim. acta, **23A**, 2189 (1967). ³ T. Moritani, K. Kuchitsu, Y. Morino, Inorg. Chem., **10**, 344 (1971). ⁴ В. А. Наумов, В. Н. Семашко, ЖСХ, **12**, 317 (1971).

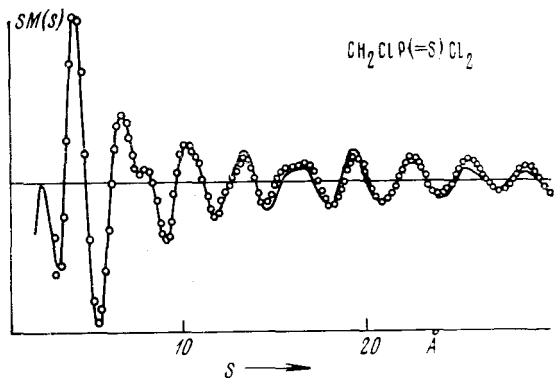


Рис. 3. Кривые $SM(s)$ для $CH_2ClP(=S)Cl_2$. Точками обозначена экспериментальная кривая, сплошной линией — теоретическая для смеси изомеров I и II в соотношении 1:1

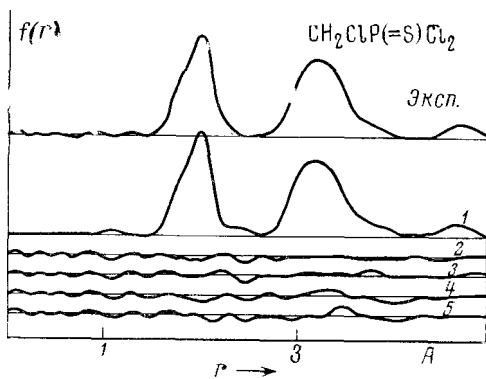


Рис. 4. Кривые $f(r)$ для $CH_2ClP(=S)Cl_2$. 1 — теоретическая $f(r)$ для смеси изомеров I и II в соотношении 1:1; 2 — разностная кривая $\Delta f(r)$ экспериментальной $f_{\text{эксп}}(r)$ и кривой 1; 3, 4, 5 — $\Delta f(r)$ для изомеров I, II и III соответственно